



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09249407

(43)Date of publication of application: 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C01B 31/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number: 08058115

(71)Applicant:

TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing: 14.03.1996

(72)Inventor:

WAKAYAMA HIROAKI

FUKUSHIMA YOSHIAKI

MIZUTANI UICHIRO

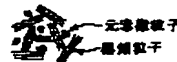
FUKUNAGA TOSHIHARU

(54) GRAPHITE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graphite composite material suitable as a cathode material for lithium secondary batteries, etc.

SOLUTION: This graphite composite material comprises graphite particles and solid element fine particles. The graphite particles are contained in an amount of at least 40 atom %, and the element fine particles have a particle diameter of 900nm and are contained in the graphite particles in a dispersed state. The element fine particles comprise Li, Si, etc. It is preferable that the element fine particles partially form intercalation compounds together with the graphite particles. The graphite composite material is most suitable as a cathode material for lithium secondary batteries large in discharge capacities or as an absorbing material for adsorbing various kinds of substances.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249407

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/04	1 0 1		C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z
			31/00	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
			4/04	A
			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-58115

(22) 出願日 平成8年(1996)3月14日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 若山 博昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福岡 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 水谷 宇一郎

愛知県名古屋市長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

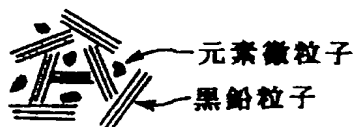
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛複合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】リチウム2次電池の負極材料等に適する黒鉛複合物を提供する。

【解決手段】この黒鉛複合物は、黒鉛粒子と固体の元素微粒子とからなり、該黒鉛粒子は少なくとも40原子%含まれ、該元素微粒子は900nm以下の粒径であって該黒鉛粒子中に分散して存在していることを特徴とする。元素微粒子としてLi、Si等がある。一部の元素微粒子が黒鉛粒子と層間化合物を作っているものがより好ましい。この黒鉛複合物は、放電容量の大きいリチウム2次電池の負極材料、各種の物質を吸着する吸着物質として最適である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2G以上の粉碎加速度で粉碎混合された黒鉛粒子と、固体の元素微粒子と、からなり、

該黒鉛粒子は少なくとも40原子%含まれ、該元素微粒子は900nm以下の粒径であって該黒鉛粒子中に分散して存在していることを特徴とする黒鉛複合物。

【請求項2】 前記元素微粒子の元素はLi、Al、Sn、Pb、Cd、Ag、Au、Ba、Be、Bi、Ca、Cr、Cu、K、Mn、Mo、Nb、Ni、Na、Pd、Ru、Te、Ti、Pt、Pu、Rd、Zr、Zn、Se、Sr、Sb、Si、Tl、VGeまたはSである請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項3】 前記元素微粒子の元素はリチウムと合金を作らない金属または非金属である請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項4】 前記元素微粒子はシリコン微結晶粒子またはリチウム微結晶粒子である請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項5】 前記元素微粒子の少なくとも一部は、前記黒鉛粒子と層間化合物を形成している請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項6】 前記元素微粒子はリチウム微結晶粒子である請求項5記載の黒鉛複合物。

【請求項7】 前記黒鉛粒子は、ラマンスペクトル測定で得られる波数1350cm<sup>-1</sup>のラマンピークの半値幅が、黒鉛構造のa軸およびb軸を含む面内の結晶粒子サイズ(nm)(以下、Laと称する)の逆数と376との積に19.0を加えて計算される値よりも小さい値である請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項8】 前記Laは4.0nm以下である請求項7記載の黒鉛複合物。

【請求項9】 前記Laと黒鉛構造のc軸方向の結晶粒子サイズ(nm)(以下、Lcと称する)の逆数との積が0.15以上である請求項7記載の黒鉛複合物。

【請求項10】 リチウム2次電池の電極材料として使用される請求項1記載の黒鉛複合物。

【請求項11】 少なくとも40原子%の黒鉛粒子と、固体の元素粒子とからなる原料粉末を調製する原料調製工程と、

該原料粉末を少なくとも2G以上の粉碎加速度で粉碎しながら混合し、該元素粒子の粒径が900nm以下で該黒鉛粒子中に分散した黒鉛複合物とする粉碎工程と、からなることを特徴とする黒鉛複合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極材料、吸着材料、軽量高電導材料、超電導材料、重合反応用触媒およびアンモニア合成やダイヤモンド合成等で利用される触媒等に使用される黒鉛複合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】黒鉛中にLiと合金をつくる元素微粒子が微細に分散した黒鉛複合物が提案されている。従来、こうした黒鉛複合物は、CVD法により形成されたものが知られており、これは、Liと合金をつくる元素を含む物質、例えばSiCl<sub>4</sub>等を加熱してガス状の前駆体とし、高温(〜1000℃)で黒鉛と気相反応させて形成された黒鉛複合物である。

【0003】一方、黒鉛粒子と、金属あるいは非金属の元素とからなり、黒鉛結晶の層間に金属が入って形成された化合物(以下、層間化合物と称する)を含む黒鉛複合物が知られている。この層間化合物を含む黒鉛複合物を作製する方法としては、金属を加熱して気相で黒鉛と接触反応させ層間化合物を形成する方法(特開昭62-87407号広報)や、電気化学的に電場をかけて黒鉛層間に金属を挿入して層間化合物を形成する方法(特開平4-79153号広報)が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記のCVD法により形成された黒鉛粒子とLiと合金をつくる元素微粒子からなる黒鉛複合物は、該黒鉛粒子の結晶性が十分でなく、また炭化物が形成されているものもあり、こうした黒鉛複合物をリチウム2次電池の負極材料として使用した場合、低電位における黒鉛粒子のリチウム放電容量が少ないという不具合があった。また、この方法により形成された黒鉛複合物は水素、酸素等の不純物を多量に含むため、リチウム2次電池の負極材料として使用した場合に、これらの不純物がリチウムと反応し、不可逆容量を増大させる原因となっていた。また、この方法は製造コストが高く工業的実用性が低かった。

【0005】一方、上記金属を加熱して気相で黒鉛と接触反応させて製造された黒鉛複合物や、電気化学的な方法を用いて製造された黒鉛複合物は、黒鉛中に層間化合物と金属とが十分に微細分散されておらず、リチウム2次電池の負極材料として使用した場合に充放電を繰り返すうちに上記金属が剥離して負極活物質として作用しなくなるという不具合があった。

【0006】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、リチウム2次電池等の電極材料等に利用される黒鉛複合物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、黒鉛粒子と、Si結晶粒子と、からなる原料粉末を調製し、この原料粉末を所定の粉碎条件で機械的に粉碎することによって、結晶性の良い黒鉛粒子が形成され、Si結晶粒子が微粒子として分散して存在する黒鉛複合物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0008】すなわち、本発明の黒鉛複合物は、少なくとも2G以上の粉碎加速度で粉碎混合された黒鉛粒子と、固体の元素微粒子と、からなり、該黒鉛粒子は少な

くとも40原子%含まれ、該元素微粒子は900nm以下の粒径であって該黒鉛粒子中に分散して存在していることを特徴とする。また、本発明の黒鉛複合物の製造方法は、少なくとも40原子%の黒鉛粒子と、固体の元素粒子とからなる原料粉末を調製する原料調製工程と、該原料粉末を少なくとも2G以上の粉碎加速度で粉碎しながら混合し、該元素粒子の粒径が900nm以下で該黒鉛粒子中に分散した黒鉛複合物とする粉碎工程と、からなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子はその粒子の模式図を図1に示すように、ほぼ同じ形状、面積を持つ炭素の層がカラム状に積層して黒鉛構造を形成する結晶性の良い結晶粒子から構成されているのが好ましい。この黒鉛の微結晶粒子はそのラマンスペクトル測定で得られる波数 $1350\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークの半値幅が、黒鉛構造のa軸およびb軸を含む面内の結晶粒子サイズ(nm)(以下、Laと称する)の逆数と376との積に19.0を加えて計算される値よりも小さい値であることが好ましい。ラマンピークの半値幅が小さいことは結晶性が高く、結晶粒子径が比較的そろっていることを意味する。なお、本発明の黒鉛粒子の好ましいラマンピークの半値幅の範囲を図2の曲線Aの左下側の範囲として示すことができる。ここで図2はその縦軸に半値幅、横軸にLaを採ったものである。

【0010】さらには、本発明の黒鉛結晶のラマンピークの半値幅はLaの逆数と341との積に10.5を加えて計算される値よりも小さい値であることがより望ましい。なお、ここでLaは4.0nm以下であることが望ましく、黒鉛の微結晶粒子構造の層の積み重なり

の厚さで定義される黒鉛のc軸方向の結晶粒子サイズLcの逆数とLaとの積(La/Lc)が0.15以上であることが望ましい。ここで(La/Lc)が0.15以上であることは、具体的には、この黒鉛の微結晶が層の積み重なった方向に比べて層面内方向に長い形状をもつことを意味する。

【0011】Laを4.0nm以下とすることにより、黒鉛の微結晶の粒子間に生ずる空孔を増加させることができる。そして、(La/Lc)を0.15以上とすることで、黒鉛構造のa軸およびb軸を含む面内の炭素の層が広がる。また、本発明の黒鉛粒子は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが望ましい。これにより、黒鉛微結晶の表面に生ずる空孔を増加させることができ、黒鉛微結晶の空孔の占める割合が多くなる。

【0012】また、本発明の黒鉛微結晶の水素元素の含有量は、黒鉛微結晶を構成する炭素元素に対して、元素数比(H/C)が0.05以下であることが望ましい。これにより、水素、酸素等の不純物の含有量が少なくなるため、水酸基やカルボキシル基が形成されにくくなり、結晶粒子の末端に形成されるこれらの官能基を減ら

すことができる。

【0013】本発明の黒鉛粒子は黒鉛を原料とし、純度の高い天然黒鉛や、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のような黒鉛化度の高い人造黒鉛を用いることが望ましい。本発明の元素微粒子としての元素は、LiおよびLiと合金を形成する金属および非金属がある。ここでLiと合金を形成する金属としてはAl、Sn、Pb、Cd、Ag、Au、Ba、Be、Bi、Ca、Cr、Cu、K、Mn、Mo、Nb、Ni、Na、Pd、Ru、Te、Ti、Pt、Pu、Rb、Zr、Zn、Se、Sr、Sb、TlまたはVを挙げることができる。Liと合金を形成する非金属としてはSi、GeおよびSをあげることができる。また、この元素微粒子としての元素としてはLiと合金を形成しない金属または非金属でもよい。

【0014】かかる元素微粒子はその平均粒径が900nm以下である。特にLiと合金を形成する元素からなる元素微粒子では平均粒径が900nmを超えると微細分散しないため、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合にLiと合金を作るときの体積変化が大きく、表面剥離、微結晶化し充放電反応に寄与することができなくなる。元素微粒子は数原子からクラスターにまで微細化されているのが好ましい。

【0015】本発明の黒鉛複合物は2G以上の粉碎加速度で粉碎混合されたものである。粉碎加速度が2G未満の場合には微細分散が不十分となり好ましくない。図3に本発明の黒鉛複合物の黒鉛粒子と元素微粒子とが微細に分散した状態を模式的に示す。なお、本発明の黒鉛複合物の元素微粒子は黒鉛と層間化合物を形成しているのがより好ましい。層間化合物を形成している割合は元素微粒子の10原子%以上がより好ましい。この場合、本発明の黒鉛複合物は黒鉛の微結晶層間化合物と元素微粒子と黒鉛粒子とが微細に分散したものとなる。

【0016】図4に本発明の黒鉛複合物の黒鉛粒子と元素微粒子とが微細に分散し、かつ一部の元素微粒子が黒鉛粒子と層間化合物を作っている状態を模式的に示す。本発明の黒鉛複合物を構成する黒鉛粒子は40原子%以上である必要がある。黒鉛粒子の割合が40原子%未満の場合、上記元素微粒子との微細分散が困難になる。また、黒鉛粒子の割合は99原子%以下が好ましい。上記元素微粒子の割合が1原子%未満の場合、上記元素微粒子の配合効果が少なく、黒鉛粒子単独の場合との差が少なくなる。

【0017】本発明の黒鉛複合物は黒鉛と固体元素の粉末とを機械的に粉碎することにより調製することができる。粉碎は2G以上の高い粉碎加速度が得られる粉碎装置を用いる必要がある。粉碎装置としては高い粉碎加速度が得られるボールミルを用いることが望ましい。そして、粉碎加速度が大きい程、大きな粉碎効果が得られ、特に、遊星ボールミルは10G以上の高い粉碎加速度が

得られるため好ましい。なお、容器中に酸素が存在すると、粉碎中の黒鉛が発火しやすい状態となるため、アルゴン等の不活性ガスを封入するのが望ましい。これにより、水素、酸素等の不純物の混入量を少なくすることができる。

【0018】

【作用】本発明の黒鉛複合物は、黒鉛粒子の結晶性が良いためにリチウム2次電池の負極材料として使用されると、黒鉛粒子の層間に多量のリチウムイオンがインターカレートされる。さらに、水素、酸素等の不純物の量が少ないため、黒鉛粒子の末端に形成される水酸基やカルボキシル基が少なくなる。また、微細に分散した金属微粒子により導電性に優れた黒鉛複合物とすることができる。

【0019】また、元素微粒子との複合物としているため、多量のリチウムが元素微粒子と合金をつくり、リチウムイオンが多量に取り込まれることになる。さらに、Liと合金をつくる元素微粒子の比表面積が大きいため合金化されるリチウム量が増加する。また、リチウムが合金化されるとき主として表面が合金化されることにより体積変化が少なくなる。

【0020】また、黒鉛粒子と層間化合物を形成する処理条件とすることによって、黒鉛粒子よりも層間距離の大きい層間化合物が形成されるため、黒鉛粒子よりもさらに多量のリチウムイオンが層間化合物の層間にインターカレートされる。また、微細に分散した層間化合物により黒鉛複合物の導電性をさらに向上させ、さらには反応性に富んだ黒鉛複合物とすることができる。

【0021】また、本発明の黒鉛複合物は、黒鉛粒子と元素粒子とをボールミル等で粉碎することにより容易に調製できる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）黒鉛化度0.92の高配向性熱分解黒鉛（HOPG）粉末4.5gと、シリコンウエハーを粉碎し300メッシュで分級したもの1.1692g（黒鉛90原子%）とからなる原料粉末を調製し、これを遊星ボールミル（ステンレス製、容量80cc）に入れ、容器内の空気をアルゴンガスで置換して容器内を不活性雰囲気とし黒鉛の粉碎準備をした。これを150Gの粉碎加速度によって室温で0.5時間粉碎し、黒鉛粒子とシリコン微結晶からなる黒鉛複合物を得た。

【0023】得られた黒鉛複合物についてX線回折を行った。このとき、線源をCuK $\alpha$ として測定を行った。測定により得られたX線回折プロファイルを図5に示す。図5で見られる鋭い回折ピークは、黒鉛複合物に含まれるシリコン微結晶によるものであり、炭化ケイ素等の副生成物を生成していないことを示す。この回折ピークより、シリコン微結晶の粒径を、数1によって求め

た。なお、数1では、粒径はLで示し、回折角を $\theta$ 、半値幅を $\beta$ 、X線の波長を $\lambda$ とした。

【0024】

【数1】 $L = 0.9 (\lambda / \beta) \cos^{-1} \theta$

その結果、黒鉛複合物中に含まれるシリコン微結晶の粒径は350nmであった。この結果より、900nm以下の粒径を有するシリコン微結晶が黒鉛複合物中に形成されていることがわかる。

【0025】（実施例2）粉碎加速度を100G、粉碎時間を1時間とする以外は実施例1と同じ条件で同じ原料粉末を粉碎し、黒鉛粒子とシリコン微結晶からなる黒鉛複合物を得た。得られた黒鉛複合物について、実施例1と同様にしてX線回折を行い、図6に示されるX線回折プロファイルを得た。図6に示されるように、実施例1と同様、黒鉛複合物に含まれるシリコン微結晶による鋭い回折ピークが見られた。この回折ピークにより、黒鉛複合物に含まれるシリコン微結晶の粒径を、数1によって求めた。

【0026】その結果、黒鉛複合物中に含まれるシリコン微結晶の粒径は95nmであった。この結果より、900nm以下の粒径を有するシリコン微結晶が黒鉛複合物中に形成されていることがわかる。

（実施例3）黒鉛化度0.93の天然黒鉛（中国山東省産）粉末4.504gと、金属リチウム粉末0.868g（黒鉛75原子%）からなる原料粉末を調製し、粉碎加速度を10G、粉碎時間を12時間とする以外は実施例1と同じ条件で粉碎し、黒鉛粒子とリチウム微結晶からなり、リチウム微結晶の一部が黒鉛粒子と層間化合物を形成している黒鉛複合物を得た。

【0027】得られた黒鉛複合物について、線源をCoK $\alpha$ としてX線回折を行い、図7に示されるX線回折プロファイルを得た。図7の2 $\theta$ が27.9°で見られる鋭い回折ピークは、層間化合物によるものであり、炭化リチウム等の副生成物が生成しておらず、結晶性の良い層間化合物が形成されていることを示す。この回折ピークより、層間化合物の層間距離を求めた。

【0028】その結果、黒鉛複合物中に含まれる層間化合物の層間距離は3.71nmであった。これは、リチウムが黒鉛の層間に入って形成された層間化合物の公知の層間距離3.72nmにほぼ一致するものである。この結果より、結晶性の良い黒鉛結晶層間化合物が黒鉛複合物中に形成されていることがわかる。

（比較例1）黒鉛化度0.92の高配向性熱分解黒鉛（HOPG）2.4022gとシリコンウエハーを粉碎し300メッシュで分級したもの2.247g（黒鉛20原子%）とからなる原料粉末を調製し、粉碎時間を1時間とする以外は実施例1と同じ条件で粉碎し、黒鉛粒子とシリコン微結晶からなる黒鉛複合物を得た。

【0029】得られた黒鉛複合物について、実施例1と同様にしてX線回折を行い、図8に示されるX線回折プ

ロファイルを得た。図8に示されるように、実施例1と同様、黒鉛複合物に含まれるシリコン微結晶による鋭い回折ピークが見られた。この回折ピークにより、黒鉛複合物に含まれるシリコン微結晶の粒径を、数1によって求めた。

【0030】その結果、黒鉛複合物中に含まれるシリコン微結晶の粒径は105nmであった。この結果より、900nm以下の粒径を有するシリコン微結晶が黒鉛複合物中に形成されていることがわかる。

（比較例2）黒鉛化度0.93の天然黒鉛（中国山東省産）粉末2.4022gと、金属リチウム粉末5.5528g（黒鉛20原子%）からなる原料粉末を調製し、粉碎加速度を10G、粉碎時間を12時間とする以外は実施例1と同じ条件で粉碎し、黒鉛粒子とリチウム微結晶からなる黒鉛複合物を得た。

【0031】得られた黒鉛複合物について、実施例1と同様にしてX線回折を行った。得られたX線回折プロファイルは図示しないが、図7の2θが27.9°で見られるような鋭い回折ピークは見られなかった。これは、得られた黒鉛複合物中に結晶性の良い層間化合物が形成されていないことを示す。

（比較例3）2つのバルブを有するバイレックスガラス管の一方の側に黒鉛化度0.93の天然黒鉛（中国山東省産）4.504gを入れ、もう一方の側に金属リチウム粉末0.868g（黒鉛75原子%）を入れ、管内を真空排気して真空度 $10^{-1}$ Torrとし、封管した。そして、管の外に取り付けられたヒーターによって、黒鉛と金属リチウム粉末をそれぞれ300℃、270℃に加熱した。加熱によって蒸発したリチウムが、黒鉛の層間に入って層間化合物が形成され、黒鉛粒子とリチウム金属析出物と層間化合物からなる黒鉛複合物が得られた。

【0032】得られた黒鉛複合物について、実施例3と同様にしてX線回折を行った。得られたX線回折プロフ＊

＊ファイルは図示しないが、図7の2θが27.9°で見られるような鋭い回折ピークは見られた。これは、得られた黒鉛複合物中に結晶性の良い層間化合物が形成されていることを示す。

（リチウム2次電池の作製、および電池の放電容量の測定）次に、この黒鉛複合物を4重量%のテフロン（PTFE）と混練した。そして、これら黒鉛複合物をそれぞれ、ニッケルからなる円板状の集電体（サイズ：直径15mm、厚さ50μm）上に圧縮成形して黒鉛複合物の圧粉体を集電体上に成形して試料極を形成した。これらの試料極を負極に用い、金属リチウムからなる対極（サイズ：直径15mm、厚さ1.8mm）および対照極（サイズ：2mm×0.5mm×3mm）を用い、電解液としては、エチレンカーボネイトとジエチレンカーボネイトとをそれぞれ体積比1：1で混合した溶液に1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解した混合溶液1mlを用いてボタン形リチウム2次電池（サイズ：直径20mm、厚さ4mm）をそれぞれ作製した。

【0033】作製したリチウム2次電池の放電容量を、定電流充放電試験法により測定した。本測定では、電流密度を19.2mA/gとして一定に保ちながら充放電試験を行った。このとき、放電時の充放電終止電位を0.05Vとし、充電時の充放電終止電位を3.0Vとして、0.05Vと3.0Vの間で充放電を100回繰り返した。

【0034】実施例1～3および比較例1～3の黒鉛複合物をそれぞれ使用したリチウム2次電池の初回の放電容量を表1に示す。また、充放電を100回繰り返した後の放電容量を測定し、サイクル特性として初回の放電容量に対する放電容量の維持率（%）を求めた。それぞれリチウム2次電池の放電容量の維持率を表1に示す。

【0035】

【表1】

	放電容量 (mAh/g)	放電容量の維持率 (%)
実施例1	783	87
2	705	91
3	812	84
比較例1	358	2
2	1025	4
3	683	2

表1から明らかなように、実施例1～3の黒鉛複合物を使用したリチウム2次電池は、783mAh/g、705mAh/g、812mAh/gと高い放電容量を示した。また、充放電を100回繰り返した後の放電容量は、84～91%と放電容量の高い維持率を示した。これに対して、比較例1～3の黒鉛複合物を使用したもの

は2～4%と放電容量の低い維持率を示した。従って、実施例1～3の黒鉛複合物は、比較例1～3の黒鉛複合物に比べ、リチウム2次電池の電極材料として優れていることがわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明の黒鉛複合物は、リチウム2次電

池の負極材料として使用されると、多量のリチウムイオンが黒鉛粒子の層間にインターカレートされるため、放電容量の大きいリチウム2次電池とすることができる。また、結晶粒子の末端に形成される水酸基やカルボキシル基が少ないため、不可逆容量の少ないリチウム2次電池とすることができる。

【0037】また、本発明の黒鉛複合物はLiおよびSi等の元素微粒子が微細に分散しているため、この黒鉛複合物をリチウム2次電池の負極材料として用いることにより、多量のLiと合金化した元素微粒子によりリチウムイオンが多量に充放電され、リチウム2次電池の放電容量が大きくなる。また、元素微粒子がLiと合金を形成するとき、黒鉛複合物の体積変化が少ないため、形状設計の自由度が大となる。また、図3や図4に示すような構造を有するためサイクル特性に優れたリチウム2次電池とすることができる。また、繰り返し充放電を行った結果、Liと合金をつくる元素微粒子のうち黒鉛複合物の表面に存在するものが表面剥離、微結晶化しても、黒鉛複合物中に分散しているため導電性が保たれ、Liと合金をつくり充放電反応がなされる。

【0038】また、元素微粒子と黒鉛粒子とが層間化合物を形成している場合、この黒鉛複合物を、リチウム2次電池の負極材料として使用することにより、多量のリチウムイオンが、黒鉛粒子および黒鉛結晶層間化合物の層間にインターカレートされるため、さらに放電容量の大きいリチウム2次電池とすることができる。さらに、本発明の黒鉛複合物は、導電性に優れるため軽量高電導材料として使用することができ、金属の種類を用途によ\*

\*って換えることにより、吸着材料、超電導材料、重合反応を起こさせる試薬、および、アンモニア合成やダイヤモンド合成等で利用される触媒として使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この図は、本発明の黒鉛複合物を構成する黒鉛粒子の斜視状態の模式図である。

【図2】この図は、本発明の黒鉛複合物を構成する黒鉛粒子のラマンピークの半値幅とLaの関係を示す図である。

【図3】この図は、本発明の黒鉛複合物の分散状態を示す模式図である。

【図4】この図は、本発明の黒鉛複合物の層間化合物を形成した黒鉛粒子と元素微粒子との分散状態を示す模式図である。

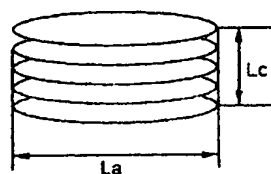
【図5】この図は、実施例1の黒鉛複合物についてX線回折を行ったときに得られたX線回折ピークを示す図である。

【図6】この図は、実施例2の黒鉛複合物についてX線回折を行ったときに得られたX線回折ピークを示す図である。

【図7】この図は、実施例3の黒鉛複合物についてX線回折を行ったときに得られたX線回折ピークを示す図である。

【図8】この図は、比較例1の黒鉛複合物についてX線回折を行ったときに得られたX線回折ピークを示す図である。

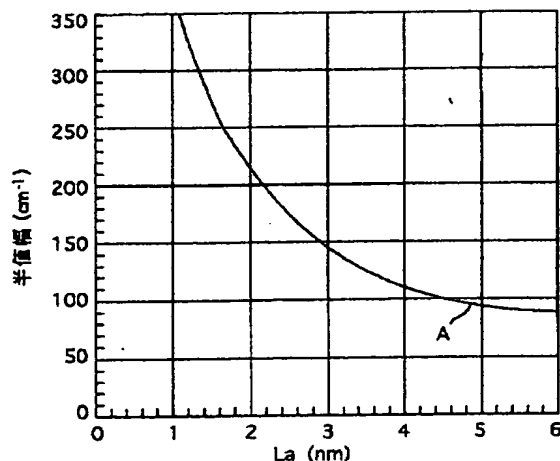
【図1】



【図4】



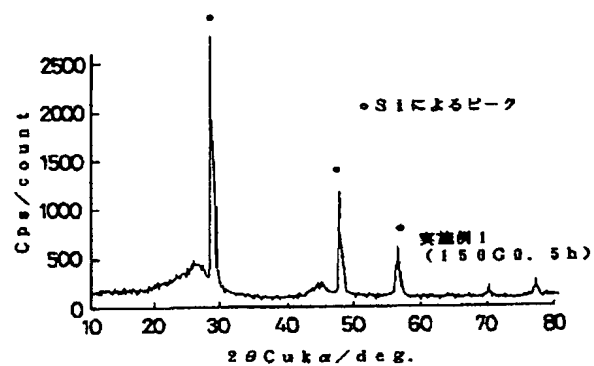
【図2】



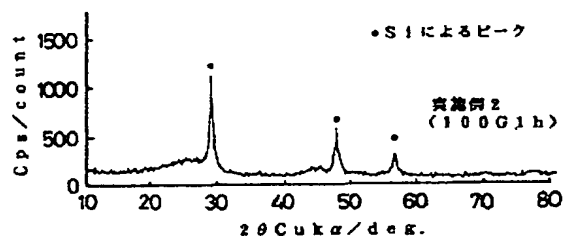
【図3】



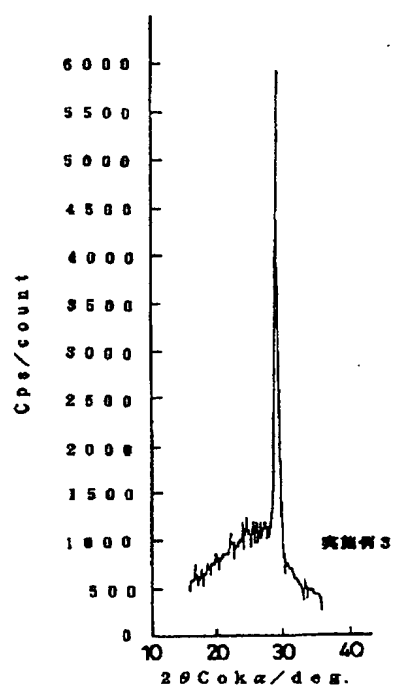
【図5】



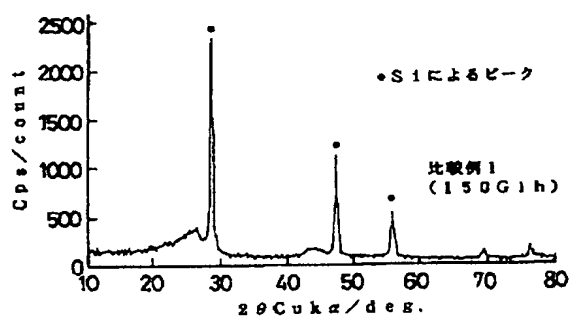
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 福永 俊晴  
愛知県名古屋市天白区天白町大字平針字黒  
石2845番地256